

خواص مکانیکی پوششهای پودری پلی پروپیلن حاوی مالئیک انیدرید بر سطح فولاد ساده کربنی

روح ا... باقری*، محمد علی گلعداز*

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۸۴/۶/۱۴ - دریافت نسخه نهایی: ۸۵/۶/۲۷)

چکیده - پودر پلی پروپیلن (EPD60R) با روش الکترواستاتیک پاششی در دمای اتاق به سطح فولاد نشانده شد. حرارت دهی پودر پوشش داده شده در یک آون خلأ در دماها و زمانهای مختلف برای کسب پوششی یکنواخت با ضخامت متوسط ۴۷۰ میکرون انجام شد. در نهایت بر اساس نتایج حاصل، دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد، زمان ۴۵ دقیقه و فشار درون آون ۲۰۰ میلی بار برای حرارت دهی به دست آمد. برای اصلاح ساختار شیمیایی این پلیمر، پودر حاوی نسبت وزنی مختلفی از مالئیک انیدرید به یک پراکسید (دی کیومیل پراکسید و یا ترشری بوتیل هیدروپراکسید) نیز بر سطح فولاد نشانده و پوشش یکنواختی حاصل شد. استحکام چسبندگی، مقاومت سایشی و انعطاف پذیری پوشش پلیمری با روش استاندارد ASTM برای نمونه‌ها اندازه گیری شد. با توجه به نتایج حاصل، نمونه پوشش پلیمری تهیه شده با ۵ درصد وزنی مالئیک انیدرید و ۱۰ درصد وزنی ترشری بوتیل هیدروپراکسید بالاترین خواص مکانیکی را نشان داد. استحکام چسبندگی و مقاومت سایشی برای بهترین نمونه پوشش پلیمری به ترتیب ۱۴/۳ کیلوگرم و ۲۵۰/۳ سانتیمتر در نیروی ۶ کیلوگرمی بود. شواهد حاصل از ترموگرامهای DSC و IR هم پیوند شیمیایی مالئیک انیدرید به پلیمر را اثبات کرد. چنین پیوندی موجب افزایش خواص مکانیکی پوشش پلیمر بر سطح فولاد می‌شود.

واژگان کلیدی: پلی پروپیلن، چسبندگی، مقاومت سایشی، مالئیک انیدرید، ترشری بوتیل هیدروپراکسید

Mechanical Properties of Polypropylene Coating Containing Maleic Anhydride on Plain Carbon Steel

R. Bagheri and M.A. Golozar

Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

Abstract: Using Electrostatic Spray Coating Technique, Polypropylene Powder (EPD 60R) was applied on carbon steel substrates at room temperature. In order to obtain a uniform coating, steel substrates with powder coatings were heated in a vacuum oven at various temperatures up to 250 °C for various periods of time up to 45 min and a pressure of 200 mb. The coatings produced had thicknesses of around 470 microns. In order to modify the chemical structure of this polymer, the powder coatings containing various weight percentages of maleic (anhydride (MA) and a peroxide (TBHP or DCP) were also applied onto the steel substrates under the above conditions. Adhesion strength, wear resistance, and ductility of polymer coatings produced were assessed using ASTM standard methods. Results obtained revealed that the polymer coating containing 5 wt% MA and 0.1 wt% TBHP had the best mechanical properties. Adhesive strength and wear resistance of this coating were 14.3 kgf and 250.3 cm, at 6 kgf, respectively, under the applied load of 6kg. Results obtained from DSC thermographs and IR Spectroscopy also proved the chemical bond formation (grafting) between the polymer and MA. The mechanical properties of coatings on steel substrate stem from such graftings.

Keywords: Polypropylene, Adhesion, Wear resistance, Maleic Anhydride, Tertiary Butyle Hydroperoxide.

۱- مقدمه

کافی به سطح فلز و در نتیجه دوام نداشتن پوشش در شرایط سرویس دهی است [۲]. آماده سازی مناسب سطح فلز (مکانیکی و یا شیمیایی) می تواند چسبندگی پوشش به سطح فلز را به طور قابل توجهی افزایش دهد [۳]. یکی دیگر از راههای مؤثر افزایش چسبندگی این پوشش پلیمری بر سطح فلز، اصلاح ساختار شیمیایی پلیمر از طریق تشکیل گروههای شیمیایی قطبی در آن ساختار است [۴]. با عامل دار کردن پوششهای پلی پروپیلن توسط ترکیبات غیر اشباع آلی حاوی عوامل شیمیایی (کربوکسیلیک اسیدها، انیدریدها) در حضور آغازگرهای رادیکالی چسبندگی آنها به سطح فلز افزایش می یابد. عامل دار شدن پلیمر مذاب همان پیوند یک ترکیب آلی غیر اشباع (مثل مالئیک انیدرید) در حضور یک پراکسید آلی، با زمان نیمه عمر کافی در دمای مذاب، است. تحقیقات زیادی از پیوند مالئیک انیدرید به پلی پروپیلن مذاب در یک مخلوط کن داخلی و یا یک اکسترودر (تک پیچ و یا دو پیچ) گزارش شده است [۵-۱].

یک پلیمر مذاب ضمن تشکیل پوشش وقتی به سطح فلز می رسد بایستی گرانشی پایین و زاویه تماس سطح نزدیک به صفر داشته باشد و به سرعت جایگزین هوای حبس شده در

نیاز روز افزون به محافظت فلزات در محیطهای خورنده و پژوهشهای وسیع در این زمینه باعث پیشرفتهای زیادی در فناوری پوششهای مقاوم پلیمری بر سطوح فلزات شده است. متأسفانه عموماً تنها رنگ را به عنوان یک ماده پوشش بر سطوح فلزی می شناسند، در صورتی که تمام مواد پلاستیکی در صنایع مختلف به عنوان پوشش به کار می روند [۱]. برای مثال، سطوح فلزی که در تماس با مایعات شیمیایی خورنده هستند و سرعت خوردگی بیش از ۱۰ mpy (۰/۰۱ اینچ در سال) را دارند توسط پوششهای محافظ پلیمری که مانع نفوذ رطوبت، اکسیژن و مواد شیمیایی به سطح فلز هستند، می توان از خوردگی آنها جلوگیری کرد. از بین مواد پلیمری مناسب برای پوشش دهی چنین سطوحی، رزینهای اپکسی، سیلیکونی و پلیمرهای فلئوئوره را می توان نام برد. پلی پروپیلن حاوی درصدی از واحدهای اتیلن با توجه به ویژگیهای لازم و ارزان بودن هم می تواند گزینه خوبی باشد. زیرا، حضور پوشش یکنواخت و بدون نقص از این ماده پلیمری بر سطح فلز یک عامل محافظ در برابر خوردگی حاصل از مواد شیمیایی و رطوبت ایجاد می کند. عمده ترین ضعف در استفاده از چنین پوششی عدم چسبندگی

سطح شود. برای رسیدن به چسبندگی خوب باید مقدار ترشوندگی سطح فلز توسط پلیمر مذاب را بالا برد تا اینکه انرژی آزاد سطح به مقدار مطلوب برسد. بنابراین پس از انتخاب پوشش پلیمری مورد نظر، آماده سازی صحیح سطح (مکانیکی و شیمیایی) و اعمال زیر لایه به سطح فلز (در صورت لزوم) است که چسبندگی مطلوب را موجب می شود.

انرژی آزاد سطح فلز تمیز بالاست (حدود ۵۰۰ مگا ژول بر متر مربع) و به راحتی توسط مذاب پلیمرها که معمولاً انرژی آزاد سطح کمتر از ۵۰ مگا ژول بر متر مربع دارند پوشش داده می شود [۲]. چنانچه سطح فلز ناخالصیهایی مانند روغنها و چربیها داشته باشد، انرژی آزاد سطح فلز کاهش یافته و در نتیجه پوشش دهی سطح فلز مشکلتر می شود. لذا شستشوی سطوح فلز قبل از پوشش دهی توسط حلالها ضروری است [۱۱]. از طرف دیگر، افزایش زبری سطح فلز زمینه میزان ترشوندگی سطح را افزایش می دهد. این عامل نیز می تواند قدرت اتصال پوشش به سطح را افزایش دهد [۲ و ۱۲].

پوشش دهی پلیمرها بر سطوح فلزی به روشهای مختلفی انجام می شود. انتخاب روش پوشش دهی به عواملی از قبیل نوع و شکل فیزیکی پلیمر، شکل هندسی و اندازه زمینه، ملاحظات زیست محیطی و هزینه پوشش دهی بستگی دارد. روش الکترواستاتیک پاششی پودری یکی از رایجترین روشهای اعمال پوشش مواد پلیمری است. پودرها با نیروی الکترواستاتیک بر روی سطح نگه داشته شده و با افزایش بار ذرات اتصال آنها به سطح افزایش می یابد. بعد از اعمال پودر بر سطح، عملیات حرارت دهی تا ذوب شدن ذرات و تشکیل پوششی پیوسته بر روی سطح فلز انجام می شود [۱ و ۱۲]. پاشش پودر از یک تا چند ثانیه قسمتهای مختلف نمونه از جمله نقاط تیز آن را فرا می گیرد. با چنین روشی قسمتهای بیرونی و درونی مخازن، تانکها و لوله های بزرگ را می توان پوشش داد. از معایب عمده این روش محدودیت ضخامت پوشش است. در این روش حداکثر ضخامت پوشش ۳۰۰ تا ۶۰۰ میکرون را می توان بر روی سطح ایجاد کرد. نتایج حاصل

از کارهای تحقیقاتی نشان می دهد که اعمال این نوع پوششهای پلیمری در کاهش خوردگی فولاد و در محیطهای مختلف بسیار مؤثر است [۱۰-۱۴].

در این تحقیق، با توجه به کارهای پژوهشی قبلی [۱۲ و ۱۳]، با استفاده از روش الکترواستاتیک پاششی، پوشش پودری پلیمر بر روی سطح فولاد اعمال شد [۱۲ و ۱۴]. با تغییر نسبت درصد وزنی مالئیک انیدرید به هر یک از دو پراکسید آلی و انتخاب بهترین دما و زمان حرارت دهی نمونه های پوشش داده شده تهیه شدند. چسبندگی و مقاومت سایشی این نمونه ها اندازه گیری شد. تشکیل پیوند شیمیایی مالئیک انیدرید به پلیمر ضمن عملیات حرارتی توسط کالریمتری تفاضلی روبشی (DSC)^۱ و اسپکتروسکوپی مادون قرمز (IR)^۲ بررسی شد. همچنین سطوح پوشش داده شده و فصل مشترک پوشش/فلز توسط میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM)^۳ مطالعه شد. با توجه به نتایج به دست آمده پوشش با بهترین خواص مکانیکی (چسبندگی، مقاومت سایشی و انعطاف پذیری) مشخص شد.

۲- آماده سازی نمونه ها و انجام آزمایشات

پلی پروپیلن تولیدی پتروشیمی اراک با کد EPD 60R (PP) حاوی ۵ تا ۱۰ درصد وزنی واحدهای اتیلنی با $d = 0.9 \text{ g/cc}$ و 0.35 g / 1 min (23°C , $2/16 \text{ kg}$) MFI و اندازه متوسط ذرات ۴۰۰ میکرون استفاده شد. مالئیک انیدرید (MA) با نقطه ذوب $52/5^\circ\text{C}$ ، ترشری بوتیل هیدروپراکسید (TBHP)^۴ با نقطه جوش 89°C و دی کیومیل پر اکسید (DCP)^۵ با نقطه ذوب 40°C خریداری شده از شرکت مرک آلمان استفاده شد. مالئیک انیدرید از ۳ تا ۶ و پر اکسیدها از ۵/۰ تا ۲/۰ درصد وزنی (wt%) بر پایه pp به پودر پوشش اضافه شد [۴-۹ و ۱۵]. یک نسبت درصد مشخصی از MA/TBHB و یا MA/DCP (در گستره درصد وزنی انتخابی آنها) در حداقل ممکن استن خالص (CC ~۱۰) حل شده و به ظرفی از پودر پلیمر خیس شده با استن اضافه شد. مخلوط توسط یک همزن مکانیکی به آرامی و به مدت ۶۰ دقیقه به همزده شد. پودر مخلوط شده به یک سینی

منتقل و در آن پراکنده شد، سپس به مدت یک هفته در دمای اتاق (30°C) کاملاً خشک شد. در این تحقیق تعداد ۱۹ پودر PP+MA+TBHP و ۵ پودر PP+MA+DCP و یک پودر پلیمر خالص به عنوان نمونه شاهد بر سطح فولاد پوشش داده شدند. نمونه‌های فولادی با ابعاد معین توسط یک گیوتین با ظرفیت ۱۰ تن از ورق فولاد ساده کربنی (۳۷ st) به ضخامت ۲ mm برش داده شدند. برای آزمون اندازه گیری چسبندگی به روش خراش، مقاومت سایشی و انعطاف پذیری نمونه‌ها با ابعاد $150\text{mm} \times 25\text{mm}$ دارای یک سوراخ در انتهای طولی تهیه شدند. سطح قطعات فولادی با سنباده شماره ۱۰۰ ساییده شد، سپس آماده سازی شیمیایی سطح به صورت زیر برای هر نمونه انجام شد [۱۱ و ۱۵].

الف - شستشوی قلیایی: نمونه‌های فولادی در محلول سود ۵wt% در دمای 50°C به مدت ۵ دقیقه شستشو داده شدند. تمام آلودگیهای سطحی که عمدتاً چربیها هستند از روی سطح قطعات برداشته شد.

ب - شستشو در آب مقطر: پس از چربی زدایی در محلول قلیایی، برای آماده کردن نمونه‌ها به منظور اچ اسیدی در آب مقطر شسته شدند تا اثرات محلول قلیایی از روی سطح برطرف شود.

ج - اچ اسیدی: در این مرحله تمام نمونه‌ها در محلول اسید سولفوریک ۱۵ wt% به مدت یک دقیقه در دمای 40°C غوطه‌ور شدند. بدین ترتیب هر گونه زنگ یا اکسیدهای سطحی باقیمانده برطرف شده و سطوح برای چسبندگی بیشتر زبر شدند.

د - شستشو با آب مقطر: برای برطرف کردن اکسیدهای حل شده و باقیمانده اسید و یا هر گونه آلودگی سطحی باقیمانده، نمونه‌ها مجدد به مدت یک دقیقه با آب مقطر شستشو داده شدند.

ه - در پایان عملیات آماده سازی، نمونه‌ها با حرارت دهی در یک آون کاملاً خشک شده تا هیچ گونه رطوبتی بر سطح آنها باقی نماند.

لازم به ذکر است که پس از آماده سازی سطح، نمونه‌های فولادی بلافاصله تحت عمل پوشش دهی پودر پلیمر قرار گرفتند. در صورت تأخیر در عملیات پوشش، در فاصله زمانی آماده سازی سطح و پوشش دهی، نمونه‌ها در دسیکاتور نگهداری شدند.

پوشش دهی پودر پلیمر بر سطح نمونه‌های فولادی بوسیله دستگاه الکترواستاتیک پاششی مدل ITWGema (نوع PG 1-B) ساخت سویس انجام شد. نحوه اعمال پودر بر روی سطح نمونه‌ها قبلاً گزارش شده است [۱۲ و ۱۳].

حرارت دهی پودر پوشش داده شده بر سطح نمونه‌ها می‌بایستی در محیطی عاری از اکسیژن هوا انجام شود تا اینکه اکسیداسیون حرارتی به حداقل رسیده و در نتیجه طول عمر پوشش کاهش نیابد [۱۶]. لذا، عمل حرارت دهی همه نمونه‌ها با یک آون خلأ تحت فشار ۲۰۰ میلی بار انجام شد. به منظور مقایسه، یک نمونه در فشار ۱۰۰۰ میلی بار حرارت داده شد. برای تهیه پوشش یکنواخت و با کمترین نقص، حرارت دهی پوشش پودر پلیمر در آون خلأ در دماها و زمانهای مختلف انجام شد. با تنظیم پارامترهای پوشش دهی [۱۲ و ۱۳] و عملیات حرارت دهی در نهایت پوششی یکنواخت با ضخامت متوسط ۴۷۰ میکرون بر روی سطح نمونه به دست آمد. پس از پایان زمان پخت، نمونه‌ها از آون خارج شده و در آب تا دمای اتاق سرد شدند. برای انجام آزمونهای چسبندگی، سایش و انعطاف پذیری از هر پودر پلیمر ۴ نمونه پوشش بر سطح فولاد تهیه شد و میانگین نتایج هر آزمون برای این نمونه‌ها گزارش شد.

آزمون چسبندگی پوشش نمونه‌ها به روش خراش طبق استاندارد ASTM 1)2197 انجام شد [۱۲ و ۱۳]. برای اندازه‌گیری مقاومت سایشی پوشش نمونه‌ها، از یک دستگاه سایشی رفت و برگشتی مطابق استاندارد ASTM G 99-95Z استفاده شد. روش کار شبیه به آزمون اندازه گیری چسبندگی با روش خراش است، با این تفاوت که فک آن به صورت عمودی نصب می‌شود و هر بار با اعمال بار مشخصی،

ایندنتور آن قدر مسیر رفت و برگشت روی نمونه را طی می‌کند تا اینکه پوشش ساییده شده و سطح فلز زمینه آشکار شود. این عمل با وزنه های متفاوت تکرار شده و هر بار تعداد دفعات رفت و برگشت ایندنتور روی پوشش (مسافت طی شده) مشخص می‌شود. هر چه تعداد دفعات رفت و برگشتی ایندنتور بیشتر باشد مقاومت سایشی پوشش نیز بیشتر است. ظرفیت بارگذاری دستگاه ۸ تا ۲۰ کیلوگرم و سرعت رفت و برگشت ۲ تا ۸ میلی متر بر دقیقه است. هر بار با افزایش بار و در نتیجه افزایش نیرو مسافت طی شده ایندنتور بر روی سطح نمونه اندازه گیری می‌شود. به هنگام ساییده شدن پوشش، اتصال کوتاه بین ایندنتور و فلز برقرار شده و صدای آژیر دستگاه گویای پایان آزمون است [۱۰ و ۱۴]. بدین وسیله مقاومت سایشی نمونه (کل مسافت طی شده بر روی پوشش) تعیین می‌شود. آزمون بر روی ۴ نمونه از یک پودر پلیمر انجام و میانگین مقاومت سایشی برای هر نمونه گزارش شده است.

آزمون اندازه گیری مقاومت چسبندگی پوشش به روش خمشی و یا به عبارت دیگر، میزان انعطاف پذیری پوشش با استفاده از دستگاه یونیورسال آمسالر شرکت ولپرت آلمان طبق استاندارد ASTM D489 انجام شد و برای پوششهای پلیمری از سمبهایی با قطر ۸ تا ۱۲ میلی متر استفاده شد [۱ و ۱۲].

برای مشاهده تغییرات شیمیایی احتمالی در ساختار پلیمر ضمن حرارت دهی پودر پلیمر به علت واکنش مالئیک انیدرید با پلیمر از دستگاه DSC مدل ۲۹۱۰ شرکت دوپونت استفاده شد. ترموگرامهای دو نمونه پودر: پلیمر خالص و پوشش از بهترین نمونه در شرایط یکسان گرفته شد. جرم نمونه‌ها ۳ تا ۶ میلی گرم با برنامه حرارتی 10°C بر دقیقه از دمای 25°C تا 250°C حرارت داده شدند.

طیف مادون قرمز نمونه ای از یک پوشش پلیمری عاری از مالئیک انیدرید واکنش نکرده هم با دستگاه IR مدل ۴۳۶ شرکت شیمادزو گرفته شد. برای این منظور پوششهای پلیمری از روی سطح فولاد کنده شده و در حلال گزیلن حل، سپس با

افزایش تدریجی استون پلیمر جدا شده و از آن لایه‌ای با ضخامت ۰/۲ میلی متر ساخته شد.

به منظور ارزیابی یکنواختی پوشش تشکیل شده، حضور خلل و فرج یا عیوب سطحی دیگر روی سطح پوشش و همچنین اتصال در فصل مشترک پوشش- فولاد از یک میکروسکوپ الکترونی ساخت شرکت فیلیپس کشور هلند، XL series استفاده شد.

۳- نتایج، بحث و بررسی

دما و زمان حرارت دهی در آون خلأ به یکدیگر وابسته اند. برای سیال شدن پودر پوشش شده نیاز به گرانیروی پایین و دمای بالاتر است. از طرف دیگر چون سیال شدن و تشکیل پوشش یک فرایند نفوذی است برای انجام آن نیاز به زمان کافی است [۱۶]. بنابراین در صورتیکه زمان حرارت دهی کافی نباشد لایه پلیمر بر سطح فولاد به خوبی تشکیل نمی‌شود. علت این امر این است که ذرات ذوب شده به خوبی به یکدیگر نچسبیده و به داخل خلل و فرج سطح فولاد نفوذ نمی‌کنند.

در کار حاضر سعی بر آن شد که با تغییر مقدار مالئیک انیدرید و تغییر مقدار یک آغازگر پراکسیدی در یک شرایط عملیات حرارت دهی (دما، زمان و فشار) بالاترین چسبندگی و مقاومت سایشی پوششهای پلیمر فراهم شود. برای تعیین چنین شرایطی یک پودر پلیمر پوشش داده شده بر روی سطح فولاد در دماها و زمانهای مختلف پخت شد و سپس یکنواختی و نواقص احتمالی آنها با استفاده از یک میکروسکپ الکترونی روبشی مقایسه شد. بهترین نتایج در دمای 250°C و زمان ۴۵ دقیقه و 200 میلی بار فشار درون آون به دست آمد. نمونه‌ها در چنین شرایطی تهیه شدند. برای مقایسه تنها دو نمونه یکی در فشار 1000 میلی بار و دیگری در گستره دمایی $150^{\circ}\text{C} - 250^{\circ}\text{C}$ و زمان ۸۰ دقیقه پوشش دهی شدند. هدف از تهیه این دو نمونه نشان دادن اثر وجود اکسیژن هوا در آون و افزایش تدریجی دما بر خواص مکانیکی پوششهای پلیمری بود.

جدول ۱ - اثر دما و زمان حرارت دهی و فشار درون آون بر مقدار چسبندگی و مقاومت سایشی پوششهای

حاوی نسبت وزنی متفاوتی از MA به TBHP

ردیف	MA/TBHP	دما (°C)	زمان (دقیقه)	فشار در آون (میلی بار)	چسبندگی (کیلوگرم نیرو)	مقاومت سایشی (مسافت طی شده، (سانتیمتر) تحت بار اعمالی ۶ کیلوگرم نیرو)
۱	۵/۱	۲۵۰	۴۵	۲۰۰	۱۴/۲۵	۲۵۰/۲۷
۲	۵/۱	۱۵۰-۲۵۰	۸۰	۲۰۰	۱۵	۳۱۰/۳۳
۳	۵/۱	۲۵۰	۴۵	۱۰۰۰	۱۰/۵	-
۴	۵/۲	۲۵۰	۴۵	۲۰۰	۱۰/۵	۵۱/۶۴
۵	۵/۲	۱۵۰-۲۵۰	۸۰	۲۰۰	۱۲/۷۵	۷۱/۷۵
۶	(شاهد)	۲۵۰	۴۵	۲۰۰	۹	۲۷/۳۰

جدول ۲ - چسبندگی و مقاومت سایشی پوششهای حاوی نسبت وزنی متفاوتی از MA به DCP

ردیف	MA/DCP	چسبندگی (کیلوگرم نیرو)	مقاومت سایشی (مسافت طی شده، (سانتیمتر) تحت بار اعمالی ۶ کیلوگرم نیرو)
۱	۰	۹	۲۷/۳
۲	۳/۰۵	۱۰/۵	۳۵/۴۲
۳	۳/۱	۹/۷۵	۲۸/۳۵
۴	۳/۰۲	۹	۲۷/۲۹
۵	۲/۱۰۵	۱۰/۵	۳۵/۴۰
۶	۴/۰۰۵	۱۰/۵	۳۴/۷۲

جدول (۱)، اثر شرایط عملیات پخت (دما، زمان و فشار درون آون) بر چسبندگی و میزان مقاومت سایشی پوششهای حاوی نسبت درصد وزنی مختلفی از MA/TBHP را نشان می‌دهد. مقایسه نمونه‌های ردیف (۱) و (۳) نشان می‌دهد که حضور بیشتر اکسیژن در آون موجب کاهش چسبندگی و پوشش پلیمری شده است. اعتقاد بر این است که این امر به علت قابلیت بالای جذب ماکروآکیل رادیکالها توسط اکسیژن است. در نتیجه اکسیداسیون حرارتی پلیمر رخ داده و گروههای اکسیژن دار بیشتری در ساختار پلیمر به وجود می‌آید [۱۶]. مقایسه نمونه‌های ردیف (۱) و (۲) گویای این است که با کاهش سرعت حرارت دهی (حرارت دادن در مدت زمان طولانی تر) خواص مکانیکی اندکی بهبود می‌یابد. علت این پدیده می‌تواند به دلیل سیالیت بهتر مذاب پلیمر روی

سطح و ذوب شدن تمام میکروکریستالها حین تشکیل فیلم باشد. مقایسه نمونه‌های (۱) و (۴) و همچنین نمونه‌های (۲) و (۵) نشان می‌دهد که با افزایش TBHP مقدار چسبندگی و مقاومت سایشی نمونه‌ها افت می‌یابند. اعتقاد بر این است که با افزایش مقدار پر اکسید در نمونه‌ها از ۱/۰ به ۲/۰ درصد وزنی اکسیداسیون حرارتی طی مراحل پوشش دهی بیشتر شده و در نتیجه تشکیل گروههای اکسیژن دار (مثل کربنیل) در پوشش افزایش می‌یابند [۱۶]. چنین افزایشی موجب افزایش انرژی سطح پلیمر شده که این به ازدیاد زاویه تماس بین پلیمر مذاب و سطح فلز و کاهش مقدار خیس شوندگی سطح منتهی می‌شود [۱۲]. در نتیجه خواص مکانیکی پوشش افت می‌کند [۱۴ و ۱۵].

جدول (۲)، نتایج حاصل از اندازه‌گیری چسبندگی و مقاومت

جدول ۳- مقادیر چسبندگی و مقاومت سایشی پوششهای حاوی نسبت درصد وزنی مختلفی از MA به TBHP

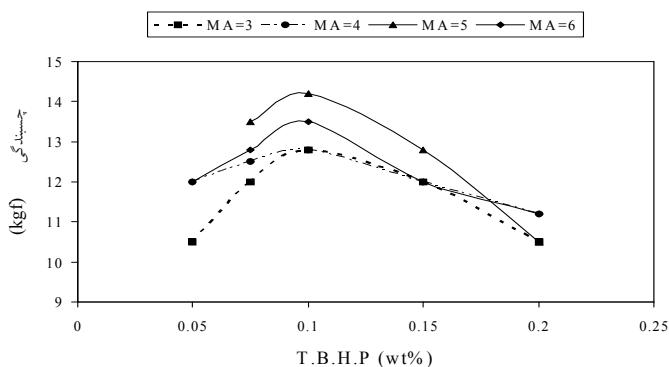
ردیف	MA/TBHP	چسبندگی (کیلوگرم نیرو)	مقاومت سایشی (مسافت طی شده، (سانتیمتر) تحت بار اعمالی ۶ کیلوگرم نیرو
۱	۳ // ۰/۰۷۵	۱۲	۱۱۵/۱۳
۲	۳ // ۰/۱۵	۱۲	۱۲۴/۱۴
۳	۳ // ۰/۲	۱۰/۵	۳۵/۴۰
۴	۴ // ۰/۰۵	۱۲	۹۸/۱۵
۵	۴ // ۱	۱۲/۷۵	۲۲۱/۲۴
۶	۴ // ۰/۲	۱۱/۲۵	۳۸/۴۹
۷	۵ // ۰/۰۷۵	۱۳/۵	۲۴۵/۲۸
۸	۵ // ۰/۱	۱۴/۲۵	۲۵۰/۲۷
۹	۵ // ۰/۱۵	۱۲/۷۵	۱۷۵/۱۹
۱۰	۵ // ۰/۲	۱۰/۵	۵۱/۶۴
۱۱	۶ // ۰/۰۵	۱۲	۱۷۷/۱۹
۱۲	۶ // ۰/۷۵	۱۲/۷۵	۱۸۵/۱۹
۱۳	۶ // ۰/۱۵	۱۲	۱۰۰/۱۲
۱۴	۶ // ۰/۱	۱۳/۵	۲۰۰/۲۰
۱۵	۶ // ۰/۲	۱۱/۲۵	۲۷/۲۹

بسیار کمتر می شود [۱۳].

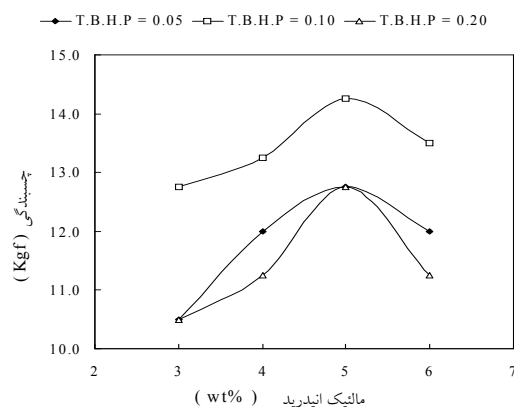
چون اعتقاد بر این است که افزایش خواص مکانیکی پوششهای پلیمری ناشی از پیوند مالئیک انیدرید به پلیمر است لذا، استفاده از DCP به دلیل زمان نیمه عمر خیلی کوتاه آن قادر به انجام چنین پیوندی به اندازه کافی نیست. بنابراین کاربرد DCP به عنوان آغازگر در شرایط کار ما منتهی به نتیجه مورد نظر نخواهد شد. اما، استفاده از TBHP به عنوان آغازگر (با زمان نیمه عمر ۲۸۸/۵ دقیقه در 175°C) [۱۳] توانست نتیجه مطلوب که همان خواص مکانیکی خوب پوششهای پلیمری بر سطح فولاد است را فراهم کند، به جدول (۱) رجوع شود.

جدول (۳)، مقادیر چسبندگی و مقاومت سایشی اندازه گیری شده پوششهای حاوی درصد وزنی متفاوتی از MA به TBHP را نشان می دهد. مقایسه نتایج حاصل در این جدول نشان می دهد که حداکثر چسبندگی و مقاومت سایشی در نسبت وزن MA به TBHP ۵ به ۱ حاصل شده است. شکل (۱)

سایشی نمونه های پوشش پلیمری شده که حاوی نسبت های درصد وزنی مختلفی از MA/DCP است را نشان می دهد. چنانچه از مقایسه نمونه های (۲) با (۳) و (۴) بر می آید هر چه مقدار DCP بیشتر شود چسبندگی و مقاومت سایشی کاهش می یابند. این امر می تواند ناشی از افزایش تشکیل رادیکالها در یک مقطع خیلی کوتاه زمانی در حضور مقدار ثابتی از مالئیک انیدرید باشد. افزایش رادیکالها موجب افزایش احتمالی انجام اکسیداسیون حرارتی می شود. مقایسه نمونه های (۲) با (۵) و (۶) به خوبی عدم تأثیر افزایش مالئیک انیدرید در یک مقدار ثابتی از DCP (۰/۰۵wt%) را نشان می دهد. در نتیجه واکنش رادیکالهای ایجاد شده با مالئیک انیدرید به مقدار انیدرید وابستگی پیدا نمی کند که این می تواند به علت نیمه عمر خیلی کوتاه پراکسید در دمای پوشش دهی باشد. و زمان نیمه عمر DCP در 175°C یک دقیقه است که با توجه به وابستگی شدید آن به دما مقدار آن در دمای پوشش دهی



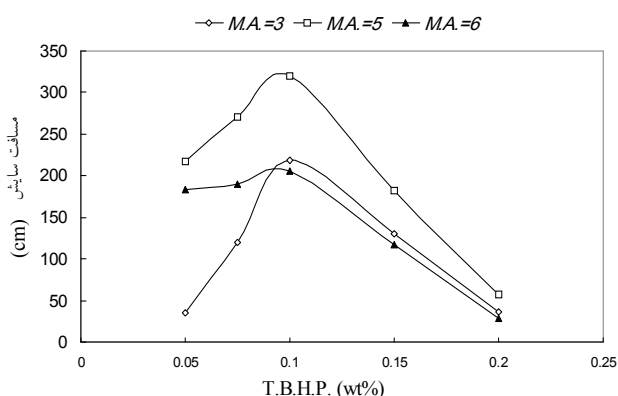
شکل ۲- تغییرات چسبندگی پوشش پلیمری بر حسب درصد TBHP در مقادیر متفاوتی از MA



شکل ۱- تغییرات چسبندگی پوشش پلیمری بر حسب درصد وزنی مالئیک انیدرید در مقادیر مختلفی از TBHP

برتری واکنشهای اکسیداسیون حرارتی را نسبت به پیوند به دنبال دارد که در نتیجه، چسبندگی روند کاهشی می‌یابد. لازم به ذکر است که پس از اتمام پراکسید، واکنش اکسیداسیون حرارتی متناسب با غلظت اکسیژن موجود در محیط ادامه می‌یابد. شکلهای (۳) و (۴) تغییرات مسافت طی شده (به صورت رفت و برگشتی) برای کنده شدن پوشش از سطح فولاد بر حسب نسبتهای وزنی مختلف TBHP در مقادیر ثابتی از MA به ترتیب تحت بار اعمالی ۴/۵ و ۶ کیلوگرم نیرو را نشان می‌دهند. شکلهای (۵) و (۶) هم تغییرات مسافت طی شده برای حذف پوشش از سطح فولاد بر حسب درصدهای وزنی متفاوت مالئیک انیدرید در مقادیر ثابتی از TBHP به ترتیب تحت بار اعمالی ۴/۵ و ۶ کیلوگرم نیرو را نشان می‌دهند. مقاومت سایشی نمونه‌ها در مقدار مشخصی از TBHP (شکل ۶) یا MA (شکل ۵) حداکثر شده که با افزایش بیشتر آنها کاهش می‌یابد. این منحنیها تطابق خوبی با یکدیگر داشته و نتایج حاصل از چسبندگی، شکلهای (۱) و (۲) را تأیید می‌کنند. برای رسیدن به بیشترین مقاومت سایشی نسبت وزنی ۵ به ۱ از MA به TBHP به دست آمد. افزایش بیشتر پراکسید موجب تغییرات شیمیایی ساختار پلیمر در اثر اکسیداسیون حرارتی می‌شود [۱۶]. این تغییرات که بر سطح پوشش هم اثر گذار است احتمالاً باعث افزایش ضریب اصطکاک و در نتیجه

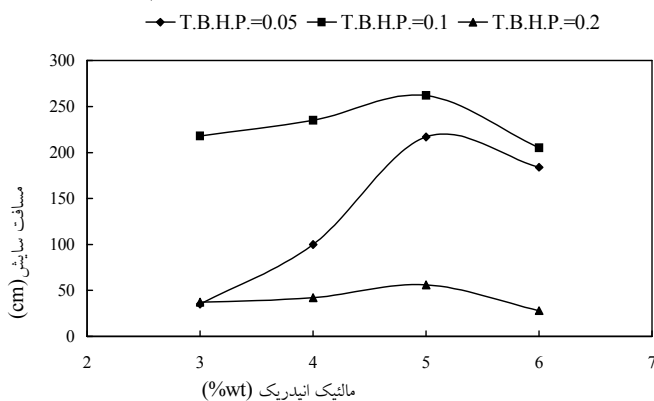
تغییرات چسبندگی بر حسب مقدار درصد وزنی مالئیک انیدرید نمونه‌ها در مقادیر ثابتی از TBHP را نشان می‌دهد. چنانکه ملاحظه می‌شود با افزایش مقدار مالئیک انیدرید در یک مقدار ثابتی از TBHP ابتدا مقدار چسبندگی افزایش یافته تا به یک مقدار حداکثر رسیده و سپس روند کاهشی نشان می‌دهد. شکل (۲) تغییرات چسبندگی بر حسب مقدار درصد وزنی TBHP نمونه‌ها در مقادیر ثابتی از MA را نشان می‌دهد. از این نمودار دیده می‌شود که با افزایش غلظت پراکسید تا ۱/۰ درصد وزنی، مقدار چسبندگی به یک حداکثر رسیده و سپس با افزایش بیشتر پراکسید کاهش نشان می‌دهد. از همان دقایق اولیه پخت پراکسید موجود تجربه حرارتی شده و به رادیکال تبدیل می‌شود. چنین رادیکالهایی هیدروژن کربن نوع سوم زنجیره مولکولی پلیمر را اخذ کرده و سپس مالئیک انیدرید با این ماکرو رادیکالها واکنش می‌دهد و پیوند برقرار می‌کند. با افزایش پیوند مالئیک انیدرید به پلیمر مقدار چسبندگی پوشش به سطح فولاد بیشتر می‌شود [۴ و ۵]. به موازات این نوع واکنشها ماکرو رادیکالها با اکسیژن موجود در محیط تبدیل به ماکروالکیل پراکسی شده که با اخذ یک اتم هیدروژن به ماکروالکیل هیدرو پراکسی تبدیل می‌شود. تجزیه این پراکسیدها منجر به اکسیداسیون حرارتی پلیمر و کاهش جرم ملکولی آن می‌شود [۱۶]. افزایش غلظت پراکسید بیشتر از ۱/۰ درصد



شکل ۴- مسافت طی شده برای کنده شدن پوشش پلیمری

برحسب درصدهای وزنی TBHP

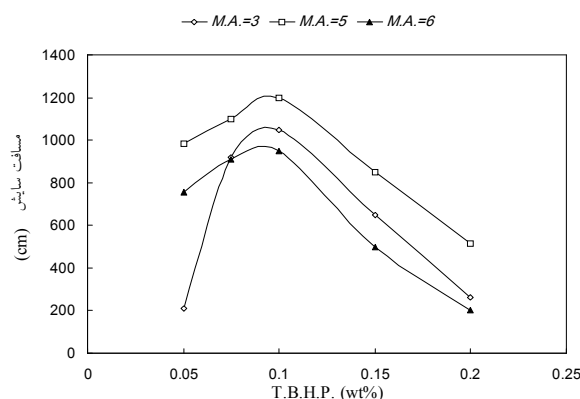
در مقادیر ثابتی از MA بار اعمالی ۶ کیلوگرم نیرو



شکل ۶- مسافت طی شده برای کنده شدن پوشش پلیمری

برحسب درصدهای وزنی مختلف MA

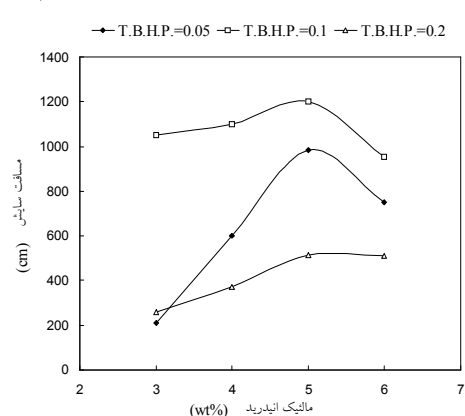
در مقادیر ثابتی از TBHP بار اعمالی ۶ کیلوگرم نیرو



شکل ۳- مسافت طی شده برای کنده شدن پوشش پلیمری

بر حسب درصدهای وزنی TBHP

در مقادیر ثابتی از MA. (بار اعمالی ۴/۵ کیلوگرم نیرو)



شکل ۵- مسافت طی شده برای کنده شدن پوشش پلیمری

برحسب درصدهای وزنی مختلف MA

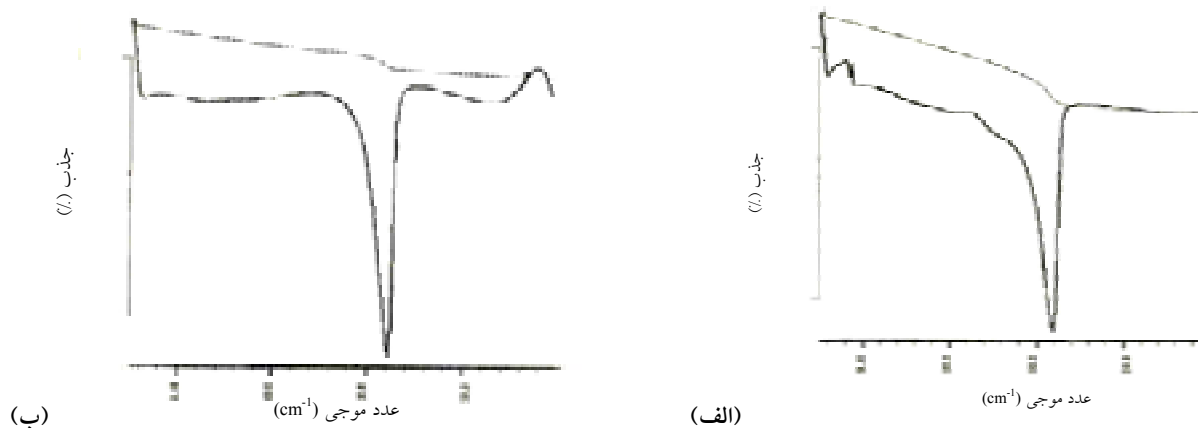
در مقادیر ثابتی از TBHP. بار اعمالی ۴/۵ کیلوگرم نیرو

مالئیک انیدرید به آن است. شکل (۸) طیف مادون قرمز فیلمی از پوشش پلیمری حاوی دو درصد مالئیک انیدرید و ۱/۰ درصد TBHP که عاری از مالئیک انیدرید واکنش نکرده شده است، قله‌ای را در عدد موجی 1715 cm^{-1} نشان می‌دهد چنین قله‌ای تشکیل پیوند مالئیک انیدرید به پلیمر را تأیید می‌کند [۸]. مقایسه تصاویر SEM یک نمونه پوشش پلیمری اصلاح شده با یک نمونه از پلیمر خالص، شکل‌های (۹-الف و ب) به خوبی یکنواختی و پیوستگی پوشش اصلاح شده بر سطح فولاد را نشان می‌دهند. تصاویر میکروسکپی الکترونی حاصل از فصل مشترک پوشش اصلاح شده-فلز در مقایسه آن با

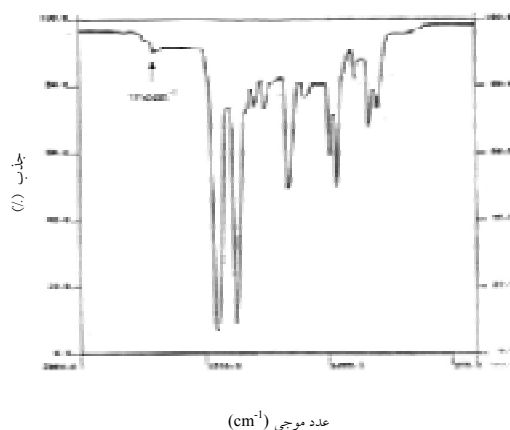
کاهش مقاومت سایشی پوشش می‌شود. اعتقاد بر این است که پیوند مالئیک انیدرید به پلیمر موجب افزایش خواص مکانیکی پوشش‌های پلیمری بر سطح فولاد شده است. برای اثبات تشکیل چنین پیوندی DSC از دو نمونه یکی پودر پلیمر خالص و دیگری پودری از بهترین پوشش با حداکثر خواص مکانیکی گرفته شد، شکل (۷-الف و ب). جدول (۴) نقطه ذوب و آنتالپی ذوب دو نمونه، اخذ شده از ترموگرامها را نشان می‌دهد. وجود اختلاف بین این خواص ناشی از تفاوت در ساختار مورفولوژیکی به خصوص اندازه اسفرلایت‌های نمونه‌هاست. منشأ چنین تفاوتی اصلاح ساختار مولکولی پلیمر از طریق پیوند

جدول ۴- نتایج حاصل از DSC بهترین پوشش پلیمری حاوی MA و پوشش پلیمر خالص

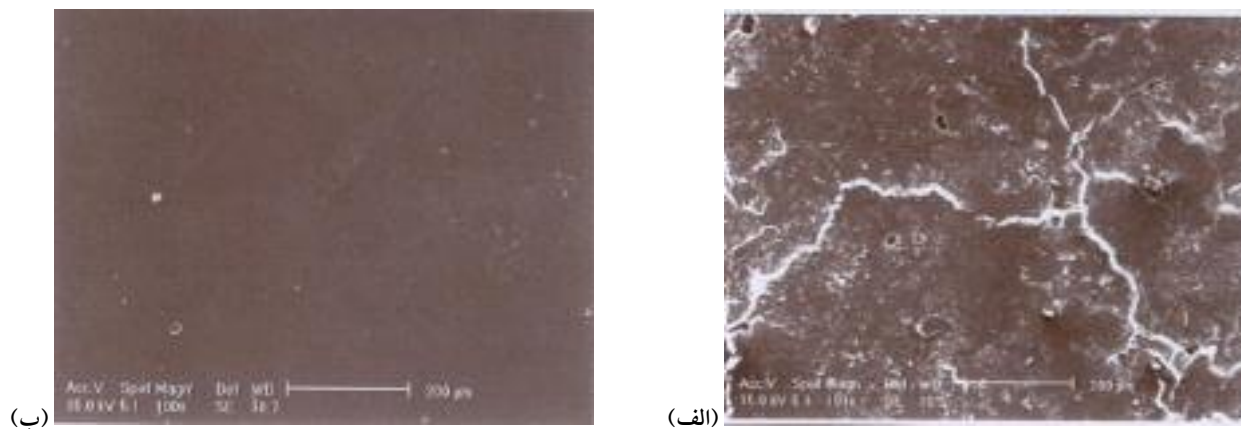
نمونه	نقطه ذوب (°C)	تغییرات آنتالپی (J/g)
پوشش حاوی MA	۱۵۹/۷	۳۱۹/۸
پوشش پلیمر خالص	۱۵۷/۴	۲۵۹/۵



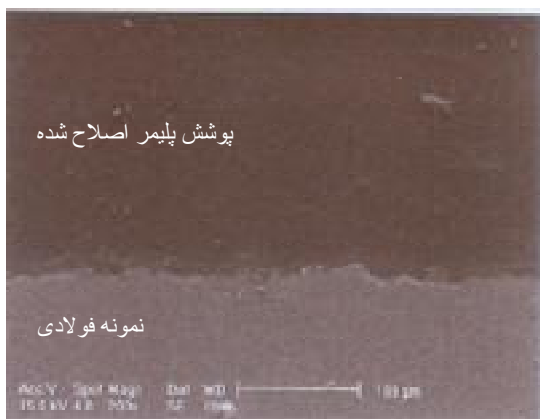
شکل ۷- الف) ترموگرام DSC پودر پلیمر خالص و ب) پوشش پلیمری اصلاح شده



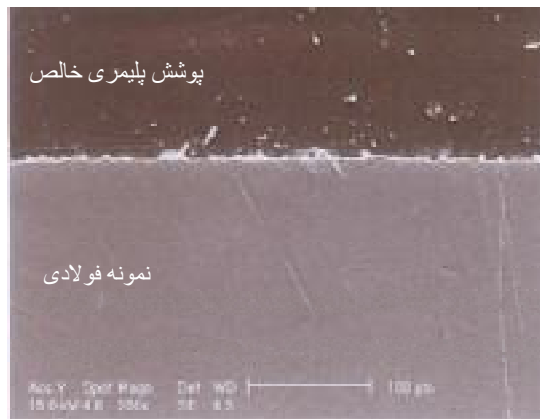
شکل ۸- طیف مادون قرمز نمونه‌ای از فیلم پوشش پلیمری عاری از مالئیک انیدرید واکنش نکرده



شکل ۹- تصاویر میکروسکوپی الکترونی، الف) پوشش پلیمر خالص و ب) پوشش پلیمر اصلاح شده



(ب)



(الف)

شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپی الکترونی از الف) فصل مشترک پوشش پلیمر خالص و ب) فصل مشترک پوشش پلیمر اصلاح شده

چسبنده قوی و پایدار است. گام بعدی به وجود آوردن نیروهای چسبندگی ذاتی در بین سطوح است. طبیعت و اندازه این نیروها بسیار مهم هستند. این نیروها باید به میزان کافی قوی و پایدار باشند تا اینکه فصل مشترک لایه مرزی در اتصال ضعیف عمل نکند. این امر هم در رابطه با اتصالات جدید و هم در رابطه با مدت طول عمر اتصال صادق است. انواع مختلف نیروهای ذاتی که ممکن است در سطوح مشترک چسبنده عمل کنند تحت مکانیزم کلی چسبندگی بیان می‌شوند. واضح است که نیروهای بین مولکولی در لایه های سطحی به مقدار زیادی میزان نزدیکی تماس مولکولی را در سراسر سطح مشترک تحت تأثیر قرار می‌دهند. این قبیل نیروهای مولکولی، مکانیزم اصلی چسبندگی بوده و با نظریه جذب چسبندگی بیان می‌شوند [۱۹].

اعتقاد بر این است که چسبندگی پلیمر به سطح فلز با استفاده از نظریه جذب سطحی توجیه می‌شود. این نظریه بیان می‌کند که مواد به شرط رسیدن به یک تماس مولکولی کافی در سطح مشترک به یکدیگر خواهند چسبید و انرژی لایه مرزی بین زمینه و پوشش بایستی کمتر از مجموع انرژی سطوح هر کدام از آنها باشد [۱۲ و ۱۹]. با افزایش سطح تماس زمینه - پوشش با عملیات آماده سازی سطح فولاد تماس مولکولی در لایه مرزی سطح مشترک افزایش یافته و در نتیجه تشکیل پیوند مولکولهای پوشش با سطح زمینه افزایش

پوشش پلیمر خالص به خوبی افزایش چسبندگی در اثر حضور MA را به اثبات می‌رساند، شکل‌های (۱۰- الف و ب). همان گونه که در این تصاویر دیده می‌شود در فصل مشترک پلیمر خالص یک خط سفید رنگ ظاهر شده است که نشانگر فضای خالی بین پوشش و فلز زمینه است. در تصویر مربوط به پلیمر اصلاح شده چنین فضای خاصی وجود ندارد. اعتقاد بر این است که چسبندگی بالای به سطح فولاد به علت ترشوندگی خوب ایجاد شده است.

آزمون انعطاف پذیری بر روی همه نمونه‌ها، به جز ردیف‌های ۳، ۶ و ۱۵ در جدول (۳) با بزرگترین سمبه به قطر ۱۲ میلی متر و سمبه متوسط به قطر ۱۰ میلی متر منتهی به تشکیل ترک نشد. چنین آزمونی با کوچکترین سمبه به قطر ۸ میلی متر منجر به تشکیل ترک شد. بنابراین این نمونه‌ها از انعطاف پذیری بالا و تقریباً یکسانی برخوردار بودند. آزمون نمونه‌های ردیف‌های ۳، ۶ و ۱۵، جدول (۳)، فقط با سمبه متوسط منتهی به تشکیل ترک شدند، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این نمونه‌ها هم از انعطاف پذیری قابل قبولی برخوردارند [۱].

تشکیل پوشش پلیمری اصلاح شده بر سطح فولاد و با خواص مکانیکی مطلوب را عموماً می‌توان به صورت زیر توجیه کرد. رسیدن به یک سطح تماس در لایه مرزی بین سطحی، همواره یک گام اولیه ضروری در تشکیل اتصالات

می‌یابد [۱۳]. عوامل شیمیایی قطبی در ساختار پلیمر هم سعی در بالا بردن نیروهای بین اتمی و بین مولکولی نموده تا بتوان به بالاترین چسبندگی دست یافت [۲۰]. شواهد نشان می‌دهند که برای ایجاد پیوندهای شیمیایی قوی در لایه مرزی سطح مشترک نیاز به استفاده از راهکارهای خاص است. عقیده بر این است که یکی از این راهکارها بر هم کنش گروههای شیمیایی پیوند خورده به مولکولهای پلیمر با سطح فولاد است.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج عمده حاصل از این کار پژوهشی را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱- بهترین دما و زمان حرارت دهی پوشش پودری بر سطح فولاد 250°C و ۴۵ دقیقه است، جدول (۱). گستره دمایی 150°C تا 250°C و زمان ۸۰ دقیقه به علت طولانی بودن زمان و بهبود کم در خواص مکانیکی به عنوان بهترین شرایط انتخاب نمی‌شود.

۲- با حرارت دهی پوشش پودری پلیمر حاوی نسبتهای متفاوتی از MA به TBHP یا DCP، مالیک انیدرید به پلیمر پیوند (گرافت) یافته که چنین پیوندی موجب افزایش خواص مکانیکی پوشش پلیمری بر سطح فلز می‌شود.

واژه نامه

4. Tertiary butyl hydroperoxide
5. Dicumyl Peroxide

مراجع

4. Bettini, S. H. P., *J. Appl. Polym. Sci.* Vol 25, P. 2706, 2002.
5. Roovers, D. E., *J. Polym. Sci.*, Vol 33, P. 829, 1995.
6. Ramesh, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 39, P. 1783, 1990.
7. Chi-Wenlin, *J. Materials, Sci. Letters*, Vol 12, P. 612, 1993.
8. Kelly, Peter Yates, E.P. Patent. No. 6466736, 1994.
9. Meldrum, I .C. *Polym. Inter.*, Vol. 42, No.1, P. 117, 1996.

۳- بیشترین چسبندگی و مقاومت سایشی برای بهترین نمونه پوشش حاوی ۵ درصد وزنی MA و ۱/۰ درصد وزنی TBHP به ترتیب ۱۴/۳ کیلوگرم نیرو و ۲۵۰/۳ سانتیمتر مسافت طی شده تحت نیروی اعمالی ۶ کیلوگرمی به دست آمد. افزایش بیشتر مقدار پراکسید موجب کاهش خواص مکانیکی پوشش پلیمری می‌شود.

۴- افزایش حضور اکسیژن در کوره حرارتی موجب اکسیداسیون بیشتر پوشش پلیمری و در نتیجه کاهش چسبندگی و مقاومت سایشی می‌شود.

۵- نمونه‌های پوشش حاوی نسبت وزنی متفاوتی از MA به TBHP عموماً از انعطاف پذیری قابل قبولی برخوردارند.

قدردانی

نویسندگان مقاله از مسئولان محترم آزمایشگاههای دانشکده مهندسی شیمی و دانشکده مهندسی مواد به خاطر مساعدتهای آنها تشکر می‌کنند. همچنین از آقای مهندس علی اشرفی دانشجوی دکترای دانشکده مهندسی مواد به خاطر همکاریهای ارزشمند نامبرده سپاسگزاری می‌شود.

1. Differential scanning calorimeter
2. Infrared Spectroscopy
3. Scanning Electron Microscopy

۱. خلقی، م.، "پایان نامه کارشناسی ارشد"، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۷۴.

2. Kinlock, A.J., *Adhesion and Adhesives*, Science and Technology, Chapman and Hall, London, Chapter 4, 1990.
3. Brewis, D.M., (ed) "Surface Analysis and Pre-treatment of Plastics and Metals," *Appl. Sci.*, Pub., London, 1982.

۱۰. خبازی قهرودی، ه.، باقری، ر.، و گلعداز، م. ع.، برای چاپ در مجله استقلال، (تابستان ۱۳۸۶)، دانشگاه صنعتی اصفهان پذیرفته شده است.
۱۱. خلقى، م.، گلعداز، م. ع.، و باقری، ر.، پنجمین کنگره ملی خوردگی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، شهریور، ۱۳۷۶.
12. Golozar, M. A., and Bagheri, R. J., *Appl. Polym. Sci.* Vol. 70, P. 2507, 1998.
۱۳. مهدی زاده، س.، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
14. Golozar, M. A., and Bagheri, R., 36th Annual Conf. of Metallurgists. CIM. Laurentian Univ. Sudbury, Ontario, Canada, Aug, 1997.
۱۵. اعتصامی، م.، گلعداز، م. ع.، باقری، ر.، مجله مهندسی متالورژی ایران، شماره ۷، سال سوم، ۱۳۷۹.
16. Scott, G. "Polymers and the Environment," Royal Society of Chemistry, London, Chap. 5, 1999.
17. Rodriguez, W., US Patent No. 622967, 2001.
18. White, E., US Patent No. 4452946, 1984.
19. Fourche, G., *Polym. Eng. and Sci.* Vol. 35, No. 20, P. 968, 1995.
20. Sugama, T. Kawase, R. Berndt, C.C., and Herman H., *Prog. Org. Coat.*, Vol. 25, No. 2. P. 205, 1995.